

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ  
КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ**

**Д. С. Корнеев**

Научные руководители, доцент Г. С. Певнева, профессор А. К. Головки  
*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*  
*Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия*

Мировая тенденция к увеличению доли добычи и переработки, тяжелых нефтей, с каждым годом неуклонно растет. Однако в таком сырье присутствует значительное количество смолисто-асфальтеновых веществ, отрицательно влияющих на процессы добычи, транспорта и переработки углеводородного сырья. Это связано с высоким содержанием в смолах и асфальтенах гетероатомов и металлов, которые являются каталитическими ядами и затрудняют переработку тяжелых нефтей по традиционным схемам [4]. Сегодня огромное внимание уделяется изучению свойств, состава, молекулярной структуры [3, 8, 9] и механизмов образования [1] высокомолекулярных гетероатомных соединений нефти, а также исследованию их поведения в процессах нефтепереработки [7]. Одним из возможных подходов к изучению механизма и закономерностей образования высокомолекулярных гетероатомных соединений нефти является моделирование термических превращений индивидуальных соединений или их смесей [5, 6].

Целью данной работы является исследование влияния температуры на образование смолисто-асфальтеноподобных компонентов при термоллизе смесей индивидуальных соединений.

В качестве объектов исследования использовались модельные смеси индивидуальных углеводородов, представляющих алифатические (нонадекан  $C_{19}H_{40}$ ), нафтеновые (декалин  $C_{10}H_{18}$ ), ароматические (фенантрен  $C_{14}H_{10}$ ) и сераорганические (дибензотиофен  $C_{12}H_8S$ ) соединения (табл. 1). В основу расчета соотношения индивидуальных соединений в смеси заложены данные об относительном содержании серы и распределении атомов углерода в различных структурных фрагментах средней молекулы асфальтенов усинской нефти.

*Таблица 1*

*Элементный состав модельной смеси и исходных асфальтенов*

Образец	Распределение атомов углерода, % отн.			Содержание элементов, % масс.		
	Са	Сн	Сп	С	Н	S
Модельная смесь	45,7	44,7	9,6	85,9	9,5	4,6
Исходные асфальтены	47,7	48,6	10,8	83,6	7,8	4,3
Са, Сн, Сп – доля атомов углерода в ароматических, нафтеновых и алифатических структурах соответственно						

В рамках исследования проводился термоллиз модельной смеси при температурах 350, 400, 450 и 500 °С продолжительностью каждого эксперимента 3 часа. Термоллиз проводили в автоклавах объемом 12 см<sup>3</sup> в инертной среде, масса навески образца составляла 2 г. После термического воздействия на образец выход газа определялся как разность массы реактора с образцом до и после термоллиза после дегазации продуктов. Продукты реакций извлекали из автоклава путем растворения и вымывания их хлороформом и высушивания до постоянного веса. Разница между массой чистого пустого реактора до эксперимента и после выделения жидких продуктов хлороформом определялась как количество образовавшегося при термоллизе кокса.

Содержание смол и асфальтенов в полученных жидких продуктах термоллиза определялось согласно методике [2]. Навеска термолизата растворялась в 40-кратном массовом избытке н-гексана и выдерживалась в течение суток. Выпавший осадок (асфальтены) фильтровался, после чего бумажный фильтр с асфальтенами промывался в аппарате Сокслета от масел и смол (мальтенов). Затем асфальтены смывались с фильтра хлороформом, выпаривался растворитель, и образец сушился до постоянного веса. Мальтены, полученные после деасфальтенизации, разделялись методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле АСК. Мальтены наносились на сорбент и полученная смесь загружалась в аппарат Сокслета. н-Гексаном элюировались масла (углеводороды), а затем смолы - смесью бензола и этанола (1:1 по объему). Из полученных растворов масел и смол выпаривались растворители и вещества сушились до постоянного веса. Выделенные высокомолекулярные серусодержащие соединения (смолы) были проанализированы методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР)  $^1H$  и инфракрасной спектроскопии для изучения их структурных особенностей.

В ходе исследования показано, что в продуктах термоллиза модельной смеси присутствуют все компоненты, содержащиеся в термолизатах нефтяного сырья: газ, кокс, масла, смолы и асфальтены (табл. 2). Это подтверждает то, что при определенных термобарических условиях углеводороды могут преобразовываться с увеличением молекулярной массы по схеме: углеводороды → смолы → асфальтены → кокс. Во всех экспериментах количество газообразных продуктов составило около 5 %. Отсутствие явной зависимости выхода газа от температуры процесса, вероятно, обусловлено тем, что среди индивидуальных соединений модельной смеси лишь нанадекан имеет относительно низкую энергию разрыва связей и в данном диапазоне температур склонен преимущественно к крекингу с образованием газообразных углеводородов. Содержание смол в продуктах термоллиза находится в диапазоне 0,65-1,29 % масс., асфальтенов – 0,05-0,13 % масс. По данным табл. 2 видно, что температурная зависимость изменения содержания всех продуктов термоллиза кроме газа носит экстремальный характер.

Установлено, что термоллиз модельной смеси при 450 °С сопровождается максимальными выходами смолистых веществ (1,29 % масс.) и коксоподобного остатка, тогда как содержание асфальтенов (0,05 % масс.)

оказалось наименьшим. По всей видимости, из двух конкурирующих реакций термических процессов, конденсации и деструкции, при термоллизе модельной смеси до 450 °С преобладает первая, на что указывает увеличение количества высокомолекулярных соединений и кокса. При температуре термоллиза 500 °С начинают доминировать реакции крекинга, в результате чего продуктов уплотнения становится значительно меньше по сравнению с термоллизом при 450 °С.

Таблица 2

*Продукты термоллизом модельной смеси и особенности структуры смолистых компонентов*

Эксперимент	Состав продуктов термоллиза, % масс.					Распределение водорода в смолах, % отн.		
	Газ	Кокс	Масла	Смолы	Асфальтены	Нар	Нγ+	Ност
T350	5,52	следы	93,74	0,65	0,09	7,6	57,6	34,8
T400	4,89	1,71	92,46	0,83	0,11	8,8	61,5	29,7
T450	5,16	3,14	89,91	1,29	0,05	14,3	53,9	31,8
T500	4,47	следы	94,57	0,83	0,13	24,4	41,2	34,4

По данным ЯМР  $^1\text{H}$  и ИК-спектроскопии проведен анализ особенностей молекулярной структуры смол. Методом ЯМР  $^1\text{H}$  установлено относительное содержание атомов водорода в ароматических фрагментах (Нар) и алифатических заместителях в  $\gamma$ -положении и далее (Нγ+) относительно ароматических ядер молекул смолистых компонентов (табл. 3).

Из полученных результатов следует, что с увеличением температуры термоллиза в молекулах смол возрастает доля водорода в ароматических кольцах с 7,6 % (T350) до 24,4 % (T500) при одновременном снижении содержания протонов в алифатических фрагментах Нγ+ около 20 %. Следует отметить, что разница значений Ност во всех экспериментах не превышает 5 %, что позволяет говорить об условном постоянстве распределения водорода по  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениям относительно ароматических ядер молекул смол, полученных при термоллизе данной модельной смеси. В связи с этим, можно считать, что число заместителей ароматического кольца в смолах каждого из экспериментов одинаково. Следовательно, установлено, что повышение температуры процесса способствует интенсификации реакций конденсации с образованием более сложных полиароматических структур, при этом алкильные заместители ароматического ядра, становятся, более подвержены деструкции, в результате чего уменьшается длина их цепи. Также возможны реакции циклизации алифатических фрагментов с последующим дегидрированием и образованием ароматических фрагментов.

По данным ИК-спектроскопии, путем сравнения спектров поглощения полученных смол и дибензотиофена, установлено, что образованные при термоллизе высокомолекулярные соединения являются сераорганическими. Характеристическая интенсивная полоса поглощения при  $750\text{ см}^{-1}$ , отвечающая за валентные колебания связи C-S дибензотиофена присутствует в спектрах всех образцов. Также в каждом спектре идентифицированы наиболее интенсивные валентные колебания связи -C-H алкильных заместителей ( $2924\text{ см}^{-1}$ ,  $2853\text{ см}^{-1}$ ) и =C-H ароматического кольца ( $3057\text{ см}^{-1}$ ).

Ввиду недостаточных количеств образованных при термоллизе асфальтенов, исследование их данными спектральными методами оказалось невозможным.

Таким образом, показано, что при термоллизе индивидуальных соединений возможно образование высокомолекулярных смолисто-асфальтеновых компонентов. Установлено, что смолы термоллиза представлены серусодержащими полиароматическими молекулами с длинными алкильными заместителями, причем с увеличением температуры возрастает относительное число ароматических колец и уменьшается длина алифатических цепей молекул смол. Также выявлено, что термоллиз модельной смеси при 450 °С сопровождается наибольшим образованием продуктов уплотнения вследствие преобладания реакций конденсации.

#### Литература

- 1 Борисова, Л. С. Геохимия асфальтенов нефтей Западной Сибири / Л. С. Борисова // Геология нефти и газа. – 2009. – № 1. – с. 76-80.
- 2 Головкин А.К. Природные битумы и тяжелые нефти. / А.К. Головкин, В.Ф. Камьянов, Л.В. Горбунова. // Сборник материалов международной научно-практической конференции. – Санкт-Петербург: Недра. – 2006. – С. 64.
- 3 Akbarzadeh, K. Asphaltenes. Problematic but rich in potential / K. Akbarzadeh, A. Hammami, A. Kharrat et al. // Oilfield Review. – 2007. – V. 19. – № 2. – p. 22-43.
- 4 Jorge Ancheyta, James G. Speight. Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua. Boca Raton London New York: CRC Press. – 2007. – 346 p.
- 5 Burklý-Vitzthum V., Michels R., Scacchi G., Marquaire P.-M., Dessort D., Pradier B., Brevart O.. Kinetic effect of alkylaromatics on the thermal stability of hydrocarbons under geological conditions // Organic Geochemistry. – 2004. – V. 35. – I. 1. – P. 3-31
- 6 Darouich T. Al., Behar F., Largeau C. Thermal cracking of the light aromatic fraction of Safaniya crude oil – experimental study and compositional modelling of molecular classes // Organic Geochemistry. – 2006. – V. 37. – p. 1130–1154
- 7 Dmitriev, D. E.; Golovko, A. K. Transformations of resins and asphaltenes during the thermal treatment of heavy oils. //Petroleum Chemistry. – 2010. – V. 50. – I. 2. – P.106-113
- 8 Lisitza, N. V. Study of asphaltenes nanoaggregation by nuclear magnetic resonance (NMR) / N. V. Lisitza, D. E. Freed, P. N. Sen et al. // Energy Fuels. – 2009. – V. 23. – №3. – p. 1189-1193.
- 9 Mullins, O. C. The modified Yen model / O. C. Mullins // Energy Fuels. – 2010. V. 24. – № 4. – p. 2179-2207.